Orientierungs-Versuche über die Löslichkeit des Zinn unter verschiedenen Bedingungen des praktischen Lebens.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen medizinischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Leonard Schüller

aus

Trier.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Würzburg
Buchdruckerei Paul Scheiner
1907.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät der Universität Würzburg.

Referent: Herr Prof. Dr. Lehmann.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0191

Im Jahre 1901 hat Professor Dr. *Lehmann* im Archiv für Hygiene unter dem Titel „Untersuchung für die hygienische Bedeutung des Zinn, besonders in Konserven" alles zusammengestellt, was bis dahin über das Vorkommen des Zinn in Nahrungsmitteln, speziell in Konserven und über die Giftigkeit des Zinn bekannt war und eine grosse Reihe eigener Forschungen über alle einschläglichen Fragen beigefügt. In neuerer Zeit hat er mit mehreren Schülern diese Untersuchungen wieder aufgenommen, um namentlich die Gesetze, nach denen das Zinn in Konservebüchsen in Lösung geht, näher zu studieren. Die sorgfältigen Arbeiten seiner Schüler *Walter* und *Deerkens*, die noch nicht publiziert sind, hatten aber so wenig mit von ihm selbst über die gleiche Frage angestellten Untersuchungen übereingestimmt [1]), dass er eine neue Untersuchung der ganzen Frage wünschte. Es sollten durch diese Untersuchung namentlich folgende Fragen beantwortet werden:

1. Hat die Blechbeschaffenheit, resp. Güte der Verzinnung eine wesentliche Bedeutung für die Löslichkeit des Zinn?
2. Welche Bedeutung hat für die Lösung des Zinn der Luftzutritt zum Büchseninhalt?
3. Wird die Zinnlösung durch die gleichzeitige Anwesenheit von metallischem Eisen beeinflusst? (Bildung einer galvanischen Kette).

Ich habe es nun übernommen, durch eine Anzahl von Untersuchungen die Lösung dieser theoretischen Fragen zu bewerkstelligen; gestützt auf die Ergebnisse dieser Orientierungsversuche wird es dann nicht schwer sein, auch die

---

[1]) Es ist mir gestattet, aus den Untersuchungen mitzuteilen, dass 800 ccm. Weinsäure aus Blechbüchsen binnen vier Wochen zwischen 5—10, aber auch bis zu 1000 Milligr. Zinn gelöst haben.

Gesetze, nach denen das Zinn in Konservebüchsen in Lösung geht, zu erkennen und auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen [1]).

Die folgenden Zeilen nun sollen den Gang und die Resultate meiner Untersuchungen darlegen.

Gleich von vornherein darf ich wohl bemerken, dass ich mit Ausnahme der oben erwähnten Abhandlung von Professor *Lehmann* keine Literaturstudien gemacht habe, da dieser ja trotz eingehender Nachforschungen in der Literatur nichts Wesentliches über unsere Fragen hat finden können.

Methode: Die Art und Weise der Zinn- und Eisenbestimmung geschah in allen Fällen nach folgender Methode:

In die schwachsaure, das Zinn und Eisen in Lösung enthaltende Flüssigkeit wurde solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sämtliches Zinn als Schwefelzinn ausgefällt war. Dieses Schwefelzinn wurde abfiltriert und dem Filtrat Ammoniak zugesetzt, bis ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen auftrat. Durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde die Ausfällung des Schwefeleisens vollendet und dasselbe dann ebenfalls abfiltriert. Da sich das erhaltene Schwefelzinn durch seine Farbe (schwärzlich) und durch Reaktionen als mehr oder weniger eisenhaltig erwies, wurde es in heisser Salzsäure gelöst und kunstgerecht ein weiteres Mal mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das so erhaltene zitronengelbe, reine Schwefelzinn wurde auf dem Filter getrocknet, dann geglüht und als Zinnoxyd (SnO_2) gewogen.

Das Filtrat des gereinigten Schwefelzinns wurde hierauf wieder alkalisch gemacht und die ausfallende, meist geringe Menge Schwefeleisen abfiltriert und mit der Hauptmenge vereinigt. Die beiden Eisenniederschläge wurden durch heisse Salzsäure gelöst, die Lösung bis zur vollständigen Verdampfung des Schwefelwasserstoffs erhitzt (Nachweis

[1]) Auf Veranlassung des Herrn Prof. *Lehmann* wird sich mein Kollege *Ferd. Müller* dieser Arbeit unterziehen; ihr Ergebnis wird er in seiner Dissertation veröffentlichen.

durch Bleipapier) und das Eisen nach dem Erkalten der Lösung durch Ammoniak als Eisenhydroxyd ausgefällt. Dies wurde heiss abfiltriert, geglüht und als Eisenoxyd (fe_2O_3) gewogen.

Aus den gefundenen Mengen Zinn- und Eisenoxyd wurden dann die Mengen des darin enthaltenen Zinn und Eisen berechnet.

Die erste Frage war nun die nach dem Einfluss der Beschaffenheit der Bleche und ihrer Verzinnung auf die Mengen des in Lösung gehenden Zinns.

Zu ihrer Beantwortung untersuchten wir drei Blecharten, die gewöhnlich zur Herstellung von Konservebüchsen verwendet werden, nämlich

Blech R,
Blech D
und Blech H.

Äusserlich zeigten die drei Bleche keinen bemerkenswerten Unterschied, die Verzinnung schien bei allen — von einzelnen zufälligen Verletzungen während des Transportes etc. abgesehen — überall intakt und gleich gut zu sein; nirgends blickte freies Eisen durch und nirgends war Rost zu bemerken. Auch zeigte keines der Bleche, nachdem es in Schwefelammonium gebracht war, schwarze Stellen, es lag also nirgends Eisen frei zu Tage.

Die Bleche wurden nun in folgender Richtung mit einander verglichen:

1. Auflösung in kalter Salzsäure,
2. „ „ heisser „
3. Zinnbestimmung auf gleiche Fläche.

I. Verhalten der Bleche gegen kalte Salzsäure:

Von jeder Blechart wurde eine Probe von 25 qcm in kalte Salzsäure gelegt. Dabei verhielten sich die Bleche folgendermassen:

	Blech R	Blech D	Blech H
Nach 2 Minuten	Das Blech ist ganz mit Bläschen bedeckt.	Wie I	Wie I
Nach 5 Minuten	Beginn von Moirée-Bildung [1]).	Wie I	Wie I
Nach 2 Stunden	Geringe Gasentwicklung, Moirée deutlich ausgeprägt, Farbe der Säure unverändert.	Wie I	Wie I
Nach 18 Stunden	Alles Zinn scheint sich gelöst zu haben, einzelne Eisen- und Kohlenteilchen schwimmen in der Flüssigkeit; geringe Gasentwicklung; Farbe der Säure unverändert. Das Blechstück zeigt noch keine angefressenen Ränder.	Das Zinn scheint noch nicht ganz gelöst, keine Eisen- und Kohlenteilchen in der Flüssigkeit, keine Gasentwicklung; Farbe der Säure unverändert. Das Blech zeigt noch keine angefressenen Ränder.	Alles Zinn hat sich gelöst, ziemlich viel Eisen- und Kohlen-Teilchen in der Flüssigkeit, reichliche Gasentwicklung, die Ränder des Bleches sind deutlich angefressen, das Eisen beginnt sich also schon zu lösen; die Säure ist etwas grünlich verfärbt (durch Bildung von Eisenchlorur).

[1]) Unter Moirée verstehe ich, wie technisch allgemein üblich, den eigentümlichen atlasartigen Glanz, den Zinn in Säure dadurch erhält, dass seine krystallinische Struktur deutlich hervortritt. Man erklärt sich sein Zustandekommen so, dass die Krystalle nach verschiedenen Axen verschieden angreifbar sind. Es werden also von unregelmässig durcheinander liegenden Krystallen die stärker angegriffen, welche in gewisser Weise orientiert sind. Dadurch werden die weniger angegriffenen Krystalle deutlicher hervortreten.

	Blech R	Blech D	Blech H
Nach 2 Tagen	Status idem.	Status idem.	Das Blech ist vollständig aufgelöst, die Flüssigkeit ist grünlich gefärbt, in ihr schwimmen viele Kohlen- und einige Eisenteilchen.
Nach $3^1/_2$ Tagen	Das Eisen beginnt sich zu lösen, der Rand ist angefressen, die Oberfläche des Bleches zeigt dunkle Flecke (vielleicht wird das Eisen auch hier angefressen), die Säure ist etwas grünlich verfärbt.	Der Rand des Bleches ist noch ganz intakt, die Säure ist noch gar nicht verfärbt; darin schwimmen einige Kohlen. Teilchen.	Status idem.
Nach $4^1/_2$ Tagen	Der Rand ist stärker ausgefranzt, die gelösten Eisen- und Kohlenteilchen sind zahlreicher, die Gasentwicklung ist stärker.	Der Rand und die Oberfläche des Bleches sind noch unversehrt, doch beginnt sich die Flüssigkeit grünlich zu verfärben.	Die noch nicht ganz gelösten Eisenteilchen haben sich inzwischen — wahrscheinlich durch den Einfluss des Sauerstoffs — ganz gelöst, es ist nur mehr Kohle in der Flüssigkeit. Diese selbst ist gelbgrün geworden u. riecht stark nach Arsen- und Phosphorwasserstoff.

	Blech R	Blech D	Blech H
Nach 8 Tagen beim Abbruch des Versuchs	Das Blech ist noch nicht ganz aufgelöst, aber doch sehr stark angegriffen. Es bildet eine sehr dünne Scheibe, die abgespült u. gegen das Licht gehalten mit ihrer netzartigen Struktur wie Luffa aussieht. Die Säure riecht stark nach Phosphor- und Arsenwasserstoff.	Das Blech ist nicht sonderlich stark angegriffen; abgespült und gegen das Licht gehalten sieht es wie ein dünn geschliffenes Stückchen Eichenholz aus. Die Säure riecht deutlich nach Arsen- u. Phosphorwasserstoff.	

II. Verhalten gegen heisse Salzsäure und quantitative Zinnbestimmung:

Zur Bestimmung des Zinngehaltes wurden von jeder Blechart je zwei Bleche von 25 qcm Oberfläche auf jeder Seite in kleine Stücke zerschnitten und in einem mit einem Kühlrohr versehenen Kolben mit heisser konzentrierter Salzsäure bis zur vollständigen Auflösung erhitzt.

Hierbei zeigte sich:

	Blech R	Blech D	Blech H
a) Verhalten in heisser Salzsäure	Zur vollständigen Auflösung des Bleches dauerte es $^3/_4$ Stunden. Die Lösung war dunkel, schmutzig gefärbt und enthielt einige Eisen- und Kohlen-Teilchen.	Auch hier dauerte die Auflösung $^3/_4$ Stunden. Die Lösung war ganz klar, von hellgrüner Farbe und enthielt weder Eisen- noch Kohlen-Teilchen.	Die Auflösungszeit war etwas kürzer, die Lösung war sehr trübe und dunkel und enthielt zahlreiche Eisen- und Kohlenteilchen.
b) Bei der Analyse gefundenes Zinnoxyd pro 50 qcm	a) 0,2300 gr. b) 0,2297 „	a) 0,2231 gr. b) 0,2195 „	a) 0,1634 gr. b) 0,1658 „
Mithin beträgt der Zinngehalt pro qcm	3,7 mgr.	3,5 mgr.	2,2 mgr.

Aus dem Ergebnis dieser Untersuchungen geht nun hervor:

1. In der Verzinnung der Büchsenbleche besteht ein Unterschied; während Blech R und D ungefähr gleich gut verzinnt sind (3,7 resp. 3,5 mgr pro qcm), ist Blech H wesentlich schwächer verzinnt (2,7 mgr pro qcm).
2. Gegenüber dem Einflusse starker kalter Salzsäure ist das Verhalten der Bleche sehr verschieden,

Blech D ist bei weitem am widerstandsfähigsten, dann folgt Blech R; Blech H dagegen ist sehr wenig widerstandsfähig.

3. Das Verhalten gegen heisse Salzsäure ist im Wesentlichen dasselbe wie gegen kalte; Blech D enthält am wenigsten Kohle.

Blech D ist demnach am besten.

Ferner geht hieraus hervor, dass die Verzinnung der Büchsen wohl von Einfluss auf die Löslichkeit des Zinn sein dürfte; sie allein aber kann die erwähnten grossen gelösten Zinnmengen nicht bedingen.

Zur Lösung der zweiten Frage, inwieweit der Luftgehalt für die Zinnlösung von Bedeutung ist, schien es zweckmässig, zunächst Versuche mit reinem Zinnblech anzustellen. Durch eine Firma in Breslau erhielten wir dünnes Zinnblech von der Qualität, wie sie zu den feinsten technischen Zwecken verwendet wird. Hiervon brachten wir vier reine, vorher mit Äther abgewaschene Zinnstücke in 1% Weinsäure, da diese Säure nach anderweitigen Untersuchungen mehr als alle übrigen organischen Säuren Zinn löst. Die Versuchsanordnung geschah so, dass zwei der Stücke in ganz gefüllte und durch Paraffin luftdicht verschlossene Glasbehälter gebracht wurden, so dass die Weinsäure ihre ganze Oberfläche bedeckte, wohingegen die beiden andern in zwei grössere, nur teilweise mit Flüssigkeit gefüllte Behälter so aufgehängt wurden, dass sie nur teilweise von der Säure benetzt wurden, während sonst die Luft zu ihnen freien Zutritt hatte.

Um bei diesem Versuche gleichzeitig den etwaigen Einfluss des Eisens auf die Löslichkeit des Zinns zu studieren, wurden an eines der in luftleeren und an eines der in Luft enthaltenden Gasbehältern befindlichen Zinnstücke je sechs eiserne Nägel so befestigt, dass sie mit dem Zinn in möglichst innige Berührung kamen. Während des zehn Tage dauernden Versuches wurden die Gläser ständig kontrolliert und dabei nachstehende Veränderungen wahrgenommen:

	Luftdicht geschlossene Behälter		Behälter mit Luftzutritt	
	Reines Zinn	Zinn mit Eisen	Reines Zinn	Zinn mit Eisen
Am 1. Tage	Keine Veränderung. Flüssigkeit o. V.; kein Moirée.	Es bildet sich eine kleine Gasblase; kein Moirée.	Keine Veränderung; kein Moirée, Flüssigkeit unverändert.	Keine Veränderung; kein Moirée, Flüssigkeit etwas gelblich.
Am 3. Tage	Status idem.	Die Gasblase wird grösser, sonst Status idem.	Die Zinnscheibe zeigt in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels eine grauschwarze Verfärbung, die oben in Spiegelhöhe scharf abschneidet und nach unten unregelmässig ausstrahlt. An dem obern Rande der Scheibe haben sich zahlreiche Flüssigkeitströpfchen niedergeschlagen, ebenso an der Wand des Gefässes. Sonst keine Veränderung.	Die gelbe Verfärbung der Flüssigkeit ist wieder geschwunden. Die Zinnscheibe zeigt in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ebenfalls eine grauschwarze Verfärbung, die oben in Spiegelhöhe gerade abschneidet u. nach unten unregelmässig ausstrahlt. Sie ist aber nicht so stark wie die an der Zinnscheibe ohne Eisen. Am oberen Scheibenrande sind zahlreiche Tröpfchen, die in der Höhe der Nägel in gerader Linie abschneiden. An den Nagelköpfen etwas Rost, sonst keine Veränderung.

	Reines Zinn	Zinn mit Eisen	Reines Zinn	Zinn mit Eisen
Am 7. Tage	Status idem.	Die Gasblase wird grösser, an der Zinnscheibe schlagen sich einige Bläschen nieder, sonst o.V.	Der schwarze Streifen an der Zinnscheibe ist dunkler und nach unten hin breiter geworden. Die Gefässwand ist ganz mit Tröpfchen bedeckt, sonst keine Veränderung.	Der Streifen wird dunkler und nach unten hin breiter; der Rost an den Nägeln nimmt zu. Die Gefässwand ist ganz mit Tröpfchen bedeckt, sonst keine Veränderung.
Am 9. Tage	Das Paraffin ist an einigen Stellen gesprengt, dortselbst ein Flüssigkeitstropfen; sonst Stat. idem.	Die Gasblase ist stark vergrössert, an der Zinnscheibe befinden sich viele Bläschen, das Paraffin ist an einig. Stellen gesprengt, dortselbst sieht man einige Flüssigkeitströpfchen, sonst o.V.	Der schwarze Streifen ist nach unten hin bedeutend breiter geworden, sonst keine Veränderung.	Die Flüssigkeit zeigt an ihrem Spiegel eine etwa 1 mm breite gelbgrünliche Verfärbung (weinsaures Eisenoxyd). D. Rost an den Nägeln ist etwas stärker, sonst o. V.

Am 10. Tage wurde der Versuch unterbrochen. Die Behälter wurden geöffnet und die Zinnstücke herausgenommen; nachstehend das Ergebnis:

	Luftdicht geschlossene Behälter		Behälter mit Luftzutritt	
	Reines Zinn	Zinn mit Eisen	Reines Zinn	Zinn mit Eisen
Aussehen des Zinn	Ganz unverändert	Wie I.	Das Zinn zeigt dort, wo Luft und Säure auf es eingewirkt, einen auf der einen Seite etwa 1 1/2 cm und auf der andern Seite etwa 3 cm breiten grauen Streifen, der sich nach unten hin unregelmässig ausbreitet. Der Teil des Zinn, der aus der Flüssigkeit herausragte, sieht etwas gelblich verfärbt aus. Sonst o. V.	Das Zinn zeigt an der Grenze zwischen Luft und Säure einen etwa 3/4 cm breiten, nach beiden Seiten hin scharf begrenzten schwarzen Streifen. Dort wo die Köpfe der Nägel dem Zinn anliegen, ist es von Rost bedeckt. Sonst keine Veränderung.
Moirée	Nein.	Nein.	Nein.	Nein.
Aussehen der Flüssigkeit	Unverändert.	Unverändert.	Unverändert.	Etwas gelb-grün verfärbt.
Rost	Nein.	Nein.	Nein.	An dem Teile des Zinn, der aus der Säure herausragte, desgl. am Zinn da, wo die Nägel ihm anlagen.

	Luftdicht geschlossene Behälter		Behälter mit Luftzutritt	
	Reines Zinn	Zinn mit Eisen	Reines Zinn	Zinn mit Eisen
Gasblasen	Nein.	Eine gr. Gasblase, ebenso ist d. Zinn mit Bläschen bedeckt.	Nein.	Nein.
Flüssigkeitsmenge im Behälter	440 ccm	480 ccm	1015 ccm	850 ccm
Oberfläche des Zinns (auf beiden Flächen)	110,8 qcm	110,8 qcm	110,8 qcm	110,8 qcm
Es tauchten hiervon in die Säure	110,8 qcm	110,8 qcm	80 qcm	71 qcm
Von der Säure wurden untersucht	100 ccm	100 ccm	100 ccm	100 ccm
Zinngehalt in 100 cbcm	1,2 mgr	1,36 mgr	25,6 mgr	16,4 mgr
Von 100 qcm Zinn wurden also gelöst	4,8 mgr	5,9 mgr	23,2 mgr	12,7 mgr

Sobald die beiden dem Luftzutritt ausgesetzt gewesenen Zinnstücke aus den Behältern herausgenommen waren und einige Minuten an der Luft lagen, wurden die schwarzen Streifen schnell stärker und breiter. Auch da, wo ein Säuretropfen am Zinn hing, entstand bald ein schwarzer Fleck. Hiernach scheint es, dass die schwarzen Verfärbungen überall da zustande kommen, wo der Sauerstoff der Luft und die Weinsäure mit dem Zinn zusammen kommen.

Dass die schwarzen Flecken Zinn enthalten, ist leicht zu beweisen; man kann sie nämlich sehr leicht zum grossen Teile abwischen, in Salzsäure lösen und Zinn darin nachweisen. Es ist uns vorläufig am wahrscheinlichsten, dass die schwarze Substanz weiter nichts ist wie Zinn, und zwar besteht sie aus kleinsten Zinnpartikelchen, aus denen andere durch die Säure gelöst sind.

Die beiden Zinnstücke, die der Säure allein ausgesetzt waren, blieben vollkommen blank; demnach greift vermutlich die Säure allein das Zinn nicht oder bloss sehr wenig an und erst dann in stärkerem Masse, wenn sie in Gemeinschaft mit der Luft auf dasselbe einwirken kann.

Wie oben erwähnt, hatte in dem luftdicht geschlossenen Behälter, der ausser Zinn auch Eisen enthielt, eine starke Gasentwicklung stattgefunden. Weil wir nun vermuteten, dass diese Gasentwicklung nicht vom Zinn herrührte, sondern bloss eine Wasserstoffbildung seitens des Eisens sei, so stellten wir einen dahingehenden Versuch an, indem wir einfach eine Anzahl Nägel in ein mit 1 % Weinsäure gefülltes, luftdicht verschlossenes Glasgefäss brachten. Schon nach zwei Stunden begann sich die Flüssigkeit grünlich zu verfärben, eine reichliche Gasentwicklung war im Gange, das Paraffin war gesprengt und auf dem Deckel stand schon ziemlich viel Flüssigkeit. Der Versuch zeigte also, dass die Gasbildung vom Eisen allein ausgeht: die Anwesenheit von Zinn scheint sie sogar noch etwas zu verhindern; denn in dem Behälter, der

Zinn und Eisen enthielt, war weder die Bildung von weinsaurem Eisen noch die Gasentwicklung eine so starke.

Aus dem angeführten Probeversuche geht jedenfalls hervor, dass der Luftgehalt von sehr grossem Einfluss auf die Löslichkeit des Zinn ist, dass das Eisen dagegen keine nennenswerte Bedeutung dabei hat; in den luftleeren Behältern war quantitativ bedeutend weniger Zinn gelöst, wie in denen mit Luftzutritt.

Da nun der Probeversuch, trotzdem er nicht exakt angestellt war, — sowohl die Säuremengen als auch die Grösse der eingetauchten Zinnstücke waren verschieden — doch ein so positives Resultat hatte, entschlossen wir uns, genaue methodische Untersuchungen über unsere Fragen anzustellen.

Zu diesem Zwecke bestimmten wir zunächst die Grösse der Innenfläche (Mantel mit Boden) sowie den Inhalt einer Konservenbüchse. Der Inhalt der Büchsen schwankt zwischen 840 und 890 ccm und dementsprechend auch die Grösse ihrer Wandungen. Im Mittel fanden wir den Inhalt einer Konservenbüchse mit 870 ccm und die Grösse ihrer Innenoberfläche mit 440 qcm. Da uns nun aber keine Gefässe zur Verfügung standen, die gross genug gewesen wären, den ganzen Inhalt einer Konservenbüchse aufzunehmen, so stellten wir die Versuche mit Säuremengen und Zinnstücken an, welche der Hälfte des Inhaltes und der Innenfläche einer Büchse entsprachen. — Die Glasbehälter enthielten also durchweg je 435 ccm Weinsäure und Zinnstücke von je 110 qcm Oberfläche. Die letzteren wurden auf beiden Seiten angegriffen und boten so 220 qcm Angriffsfläche dar.

Die Versuche wurden alle mit 1 % Weinsäure, feinstem Zinnblech und kleinen Eisennägeln angestellt. Diejenige Säure, die zu den Versuchen ohne Luftzutritt benutzt wurde, wurde unmittelbar vor dem Eingiessen ausgekocht und im Wasserstoffstrom abgekühlt, sie war also vollständig sauerstoffrei.

Zu der Versuchsreihe verwendeten wir:

I. 4 Behälter, die vollständig luftdicht durch Paraffin verschlossen, mit ausgekochter 1 % Weinsäure (435 ccm[1]) gefüllt, nur reines Zinn (220 qcm), das vollständig in die Säure eintauchte, enthielten.

II. 4 Behälter, die ebenfalls luftdicht verschlossen waren, 435 ccm Weinsäure und daneben 25 ccm Luft sowie nur reines Zinn (220 qcm) enthielten. Das Zinn ragte etwa $^3/_4$ cm aus der Säure heraus.

III. 4 Behälter, die nicht luftdicht verschlossen waren, sehr viel Luft, 435 ccm Weinsäure und 220 qcm reines Zinn enthielten. Das Zinn ragte etwa 1 cm aus der Säure heraus.

IV. Je 2 Behälter, die wie die Büchsen unter I, II und III gefüllt waren und daneben noch je 6 eiserne Nägel enthielten.

Es waren im Ganzen also 18 Versuche. Von I, II und III wurden je 2 nach 4 Wochen und je 2 nach 3 Monaten, von IV je 3 nach 4 Wochen und je 3 nach 3 Monaten untersucht.

Untersuchung nach 4 Wochen:

I. Versuche mit viel Luft:

Die Versuche waren nicht so geblieben, wie sie angesetzt gewesen; die Zinnstücke waren teilweise ganz in die Flüssigeit hineingesunken, der Versuch war also nicht sonderlich gelungen, doch seien die auffallenden Veränderungen des Zinn hier angegeben:

---

[1]) Da natürlich nicht alle die Gefässe, die uns zu Gebote standen, gerade 435 ccm Inhalt hatten, so halfen wir uns dadurch, dass wir grössere Glasgefässe soweit mit kompakten Glasstöpseln ausfüllten, bis das übrig bleibende Volumen genau 435 ccm betrug.

	Reines Zinn (4 Gefässe)	Zinn mit Eisen (2 Gef.)
Aussehen der Flüssigkeit	Die Flüssigkeit ist vollständig klar, ohne jede Verfärbung und Trübung, an ihrer Oberfläche ist etwas Schimmel, die Gefässwand ist überall beschlagen.	Die Säure ist vollständig klar, ohne jede Verfärbung und Trübung, an de Oberfläche ist Schimmel, die Gefässwand ist gar nicht mit Tröpfchen beschlagen.
Flüssigkeitsmenge	435 ccm	435 ccm
Grösse des Zinn	220 qcm	220 qcm
Grösse des in die Säure tauchenden Zinn	204 qcm	204 qcm
Aussehen des Zinn	Alle vier Zinnstücke zeigen eine gleichmässige, grauschwarze Verfärbung. Zwei Stücke sind dort, wo sie am Seil aufgehängt waren, ausgerissen und infolgedessen untergesunken. Das dritte ist in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels teilweise durchgefressen, sein aus der Säure hervorragender Teil ist blank. Das letzte Stück war ganz untergesunken und nicht durchgefressen.	Das Zinn ist in der Höhe des Säurespiegels vollständig und gradlinig durchgefressen, so dass in beiden Gefässen der untere Teil des Zinns in die Flüssigkeit untergesunken ist. Der in die Flüssigkeit hineintauchende Zinnteil ist an zahlreichen Stellen schwärzlich verfärbt, während der nicht hineinragende Teil blank ist. Die Nägel stecken noch gerade so fest im Zinn wie beim Ansetzen des Versuchs, an den Nägeln ist das Zinn nicht mehr angegriffen wie sonst.

	Reines Zinn (4 Gefässe)	Zinn mit Eisen (2 Gef.)
Moirée	Nein.	Nein.
Rost	„	„
Untersuchte Säuremenge	100 ccm	100 ccm
Zinngehalt in 435 ccm	436,3, 443,2 257, 258 mgr	287,7, 442,3 mgr
Menge des in 435 ccm gelösten Eisens		17,8, 12,6 mgr

II. Versuche mit 25 ccm Luft:

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
Verschluss der Gefässe	Ganz unversehrt.	Ganz unversehrt.
Aussehen der Säure	Ohne jede Veränderung.	Ohne jede Veränderung.
Grösse des Zinn	220 qcm	220 qcm
Grösse des in die Säure tauchenden Zinn	204 qcm	204 qcm
Aussehen d. Zinn	Der eingetauchte Teil des Zinn zeigt an seiner ganzen Oberfläche eine gleichmässige, bläulichgraue Verfärbung. Der herausragende Teil ist unverändert. Das Zinn ist in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels leicht angefressen.	Der eintauchende Teil zeigt überall eine gleichmässige, graue Verfärbung; der hervorragende Teil ist unverändert, er grenzt sich in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels durch einen geraden schwarzen Strich scharf ab, doch ist das Zinn nicht durchgefressen. Die Nägel sitzen noch vollständig fest.

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
Moirée	Nein.	Nein.
Rost	„	„
Gasbildung	„	Ja.
Untersuchte Menge der Säure	435 ccm	435 ccm
Zinngehalt in 435 ccm	40,9, 29,9 mgr	28,6 mgr
Eisengehalt in 435 ccm		5,8 mgr

III. Versuche ohne Luft:

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
Verschluss der Gefässe	Ganz intakt.	Das Paraffin ist stellenweise gesprengt, auf dem Deckel etwas Flüssigkeit.
Aussehen der Säure	Ganz unverändert.	Ganz unverändert.
Säuremenge	435 ccm	435 ccm
Grösse des Zinn	220 qcm	220 qcm
Grösse des in die Säure eintauchenden Zinn	220 qcm	220 qcm
Aussehen des Zinn	Ganz unverändert, weder verfärbt noch angefressen.	Ohne jede Veränderung, nicht verfärbt und nicht angefressen; Nägel stekken noch vollständig fest.
Moirée	Nein.	Nein.
Rost	„	„
Gasbildung	„	Ja.

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
Untersuchte Säuremenge	435 ccm	435 ccm
Zinngehalt in 435 ccm	11,7, 6,0 mgr	14,6 mgr
Eisengehalt in 435 ccm		18,1 mgr

Untersuchung nach 3 Monaten:

IV. Versuche mit 25 ccm Luft:

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
Verschluss der der Gefässe	Ganz unversehrt.	An einigen Stellen ist das Paraffin durchbrochen, auf dem Deckel zeigt sich etwas Säure.
Aussehen der Flüssigkeit	Die Säure ist ganz klar, ohne jede Verfärbung und Trübung.	Die Flüssigkeit ist ganz klar, ohne jede Verfärbung und Trübung.
Flüssigkeitsmenge	435 ccm	435 ccm
Grösse des Zinn	220 qcm	220 qcm
Grösse des in die Säure eingetauchten Zinn	204 qcm	204 qcm
Aussehen des Zinn	Der in die Flüssigkeit untergetauchte Teil beider Zinnstücke zeigt eine gleichmässige graue Verfärbung. In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels findet sich ein scharfer schwarzer Streifen, der aus der	Die ganze untergetauchte Fläche des Zinn ist gleichmässig grau verfärbt, an der Grenze zwischen Luft und Flüssigkeit bemerkt man einen scharfen schwarzen Streifen; der aus derFlüssigkeit heraus-

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
	Flüssigkeit herausragende Teil ist vollständig blank. Das Zinn ist nirgends durchgefressen.	ragende Teil des Bleches ist vollständig blank. Die Nägel stecken alle noch ganz fest; das Zinn ist nirgends durchgefressen.
Moirée	Nein.	Nein.
Rost	„	„
Gasentwicklung	„	Durch Gasbildung ist der lufthaltige Teil etwas vergrössert.
Untersuchte Säuremenge	435 ccm	435 ccm
Zinngehalt in 435 ccm	56,16, 51,20 mgr	59,68 mgr
Eisengehalt in 435 ccm		11,2 mgr

V. Versuche ohne Luft:

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
Verschluss der Gefässe	Ganz intakt.	Das Paraffin ist an mehreren Stellen gesprengt, dortselbst etwas Flüssigkeit.
Aussehen der Flüssigkeit	Die Säure ist ganz klar, ohne jede Verfärbung.	Ganz klare, unverfärbte Säure.
Flüssigkeitsmenge	435 ccm	435 ccm
Grösse des Zinn	220 qcm	220 qcm
Grösse des in die Säure eingetauchten Zinn	220 qcm	220 qcm

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (1 Gefäss)
Aussehen des Zinn	Das Zinn ist ganz unverändert, weder verfärbt noch angefressen.	Auch hier ist das Zinn noch ganz intakt, nicht verfärbt und nicht angefressen, die Nägel sitzen noch vollständig fest darin
Moirée	Nein.	Nein.
Rost	„	„
Gasblasen	„	Ja.
Untersuchte Säuremenge	435 ccm	435 ccm
Zinngehalt in 435 ccm	4,8, 7,52 mgr	12,3 mgr
Eisengehalt in 435 ccm		21,3 mgr

Die Versuche II—V waren also sehr gut gelungen und die Resultate sehr zufriedenstellende und eindeutige. Wie bereits erwähnt, war hingegen Versuch I durch verschieden starkes Untersinken der Zinnstücke weniger befriedigend und sein Ergebnis infolgedessen unbestimmter. Ich stellte ihn deshalb nochmals an, dehnte ihn aber bloss auf 12 Tage aus, weil nach dieser Zeit das Zinn schon durchgefressen und ein längeres Warten also zwecklos war.

Das Resultat war:

VI. Versuche mit viel Luft:

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (2 Gefässe)
Aussehen der Flüssigkeit	Die Flüssigkeit ist vollständig klar und farblos, ihr Niveau ist um 2 mm gefallen, an ihrer Oberfläche sieht man einige Schimmelpilze.	Die Säure ist ganz klar und farblos; ihr Niveau ist ebenfalls um 2 mm gefallen, an ihrer Oberfläche finden sich Schimmelpilze

	Reines Zinn (2 Gefässe)	Zinn mit Eisen (2 Gefässe)
Säuremenge	435 ccm	435 ccm
Grösse des Zinn	220 qcm	220 qcm
Grösse des in die Säure eingetauchten Zinn	204 qcm	204 qcm
Aussehen des Zinn	In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist das Zinn glatt durchgefressen, der in der Flüssigkeit befindliche Teil ist an einzelnen Stellen grauschwarz verfärbt, der herausragende Teil ist vollständig blank.	In der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ist das Zinn glatt durchgefressen, der in die Säure eintauchende Teil ist an einzelnen Stellen grauschwarz verfärbt, der herausragende Teil ist vollständig blank. Die Nägel sitzen alle noch fest.
Moirée	Nein.	Nein.
Rost	„	„
Untersuchte Säuremenge	435 ccm	435 ccm
Menge des gelösten Zinn in 435 ccm	236,96, 231,34 mgr	250,62, 228,28 mgr
Menge des gelösten Eisens in 435 ccm		26,32, 15,40 mgr

Aus den beschriebenen Versuchen geht also hervor:

Auf die Mengen des gelösten Zinn ist die Luft von grösstem Einfluss; alle angeführten Versuche zeigen dies. Auch alle sichtbaren Veränderungen am Zinn (schwarze Verfärbung etc.) kommen nur dann zustande, wenn mit der Säure gleichzeitig auch die Luft auf das Zinn einwirken

kann; die vollständig dem Einflusse der Luft entzogenen Zinnstücke zeigen gar keine sichtbaren Veränderungen. (Probeversuch, Versuch III und IV.) Ist genug Luft vorhanden, so wird das Zinn an der Berührungsstelle zwischen Luft und Säure durchgefressen (Versuch I und Versuch VI); genügt die Luftmenge jedoch nicht, so kommt es als Ausdruck des stärkeren Angriffes an dieser Stelle bloss zur Bildung eines schwarzen Streifens.

Dem Eisen kommt hingegen inbezug auf Löslichkeit und Veränderungen des Zinn keinerlei Bedeutung zu. Es bringt weder äusserlich sichtbare Veränderungen am Zinn hervor, noch sind in den entsprechenden Versuchen mit Eisen die gelösten Zinnmengen wesentlich verschieden von denen in den Versuchen ohne Eisen. Die vorhandenen kleinen Differenzen lassen sich so erklären, dass infolge der durch das Eisen verursachten Gasbildung der Verschluss der Behälter undicht wurde und so die Luft Zutritt bekam.

Die Zeitdauer der Lufteinwirkung kommt hauptsächlich nur bei den Versuchen in Betracht, bei denen grosse Luftmengen einwirkten. Bei den Versuchen mit wenig Luft wirkt die Luft eben nur solange, bis aller Sauerstoff aufgezehrt ist, und bei denen ohne Luft fällt sie von vorneherein weg, ohne Luftzutritt werden so kleine Zinnmengen gelöst, dass man sich fragen muss, ob sie nicht durch Versuchsfehler bedingt sind.

Lebenslauf.

Ich, *Leonard Schüller,* preussischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 8. Febr. 1881 als Sohn des Marmorbildhauers *Arnold Schüller* in Trier. Nach Besuch der Volksschule und des Kgl. Friedrich-Wilhelmsgymnasiums dortselbst erwarb ich mir Ostern 1900 das Reifezeugnis. Meine ärztlichen Studien machte ich an den Universitäten Würzburg und Berlin. Der ärztlichen Staatsprüfung unterzog ich mich an der Universität Würzburg und wurde nach Ableistung der Medizinalpraktikantenzeit am 7. Juni 1907 als Arzt approbiert. Vorstehende Dissertation habe ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Lehmann* verfasst.